

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

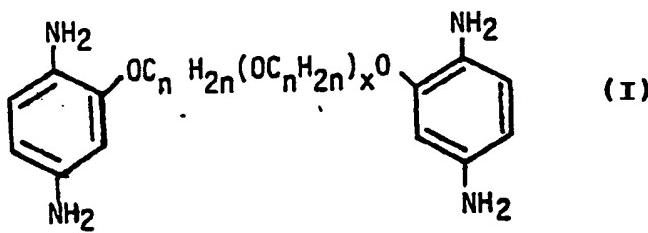
(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C07C 217/84, A61K 7/13	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/13824 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. August 1992 (20.08.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/02453 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Dezember 1991 (19.12.91) (30) Prioritätsdaten: P 41 02 907.0 31. Januar 1991 (31.01.91) DE (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>) : ROSE, David [GB/DE]; Am Eichelkamp 223, D-4010 Hilden (DE). HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Straße 113, D-4000 Düsseldorf (DE). LIESKE, Edgar [DE/DE]; Hunsrückstraße 40, D-4000 Düsseldorf (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), PL, SE (europäisches Patent), US.	

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: **2,5-DIAMINO PHENOXY OXAALKANES AND THEIR USE AS INITIAL OXIDATION DYES**

(54) Bezeichnung: **2,5-DIAMINOPHOXY-OXAALKANE UND DEREN VERWENDUNG ALS OXIDATIONSFARBSTOFFVORPRODUKTE**



(57) Abstract

Bis-(2,5-diamino phenoxy)-oxaalkanes of formula (I) in which n = 2 or 3 and x is a whole number from 1 - 3 are suitable as developer compounds for the production of oxidation dyes, especially for the production of hair colorants. Very brilliant and uniform hair colorants with good color fastness are obtained with suitable coupling compounds, preferably from the group of resorcines, naphthols, aminophenols or hydroxypyridines.

(57) Zusammenfassung

Bis-(2,5-diaminophenoxy)-oxaalkane der Formel (I), in der n = 2 oder 3 und x eine ganze Zahl von 1 - 3 ist, eignen sich als Entwicklerverbindungen zur Erzeugung von Oxidationsfärbungen, insbesondere zur Herstellung von Haarfärbemitteln. Mit geeigneten Kupplerverbindungen, bevorzugt aus der Gruppe der Resorcine, Naphthole, Aminophenole oder Hydroxypyridine werden sehr brillante und gleichmäßige Haaranfärbungen mit guten Echtheitseigenschaften erhalten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Bahamas	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Beinl	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SR	Schweden
CC	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

"2,5-Diaminophenoxy-oxaalkane und deren Verwendung als Oxidationsfarbstoffvorprodukte"

Die Erfindung betrifft 2,5-Diaminophenoxy-oxaalkane, deren Herstellung und Verwendung als Oxidationsfarbstoffvorprodukte zur Erzeugung von Oxidationsfärbungen, insbesondere zur Herstellung von Haarfärbemitteln.

Oxidationsfärbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem geeigneten Träger. Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden Entwicklersubstanzen eingesetzt, die durch oxidative Kupplung untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplersubstanzen in Gegenwart von Luftsauerstoff oder Oxidationsmitteln intensive Färbungen ausbilden. Als Entwicklersubstanzen eignen sich z. B. primäre aromatische Amine mit einer weiteren in Para- oder Orthoposition befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, ferner Diaminopyridine, heterocyclische Hydrazonderivate, 4-Aminopyrazolonderivate und Tetraaminopyrimidine.

Die durch Selbstkupplung der Entwicklersubstanzen erhältlichen Farbstoffe sind meist unbefriedigend. Durch Kupplung mit Phenolen oder aromatischen Aminen lassen sich jedoch oft Färbungen von hoher Intensität und Brillanz erzielen. Als sogenannte Kupplersubstanzen (auch "color modifier" genannt) eignen sich z. B. m-Phenyldiamine, m-Aminophenole, Resorcine, Naphthole und Pyrazolone.

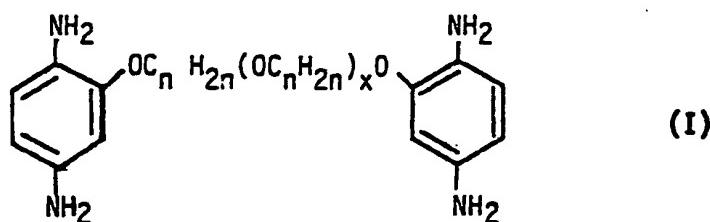
Eines der bedeutendsten Anwendungsgebiete für Oxidationsfärbemittel ist das Gebiet der Haarfärbemittel. Gute Oxidations-Haarfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbtöne in ausreichender Intensität ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf menschlichem Haar besitzen, ohne die Kopfhaut zu stark anzufärben. Auch

soll der Farbaufzug gleichmäßig erfolgen, d. h. die stärker strapazierten Haarspitzen sollen nicht stärker gefärbt werden als der wenig geschädigte Haaransatz. Die damit erzeugten Färbungen müssen eine hohe Stabilität gegen Wärme, Licht, Haarwaschmittel und die bei der Dauerwellung verwendeten Chemikalien aufweisen. Schließlich sollen die Oxidationshaarfarbstoffvorprodukte in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

Aus der Europäischen Patentschrift EP 11 843 B1 sind Bis-(2,5-diaminophenoxy)-alkane und deren Eignung als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bekannt. Die mit diesen Entwicklerverbindungen erzeugten Oxidationsfärbungen weisen bei geschädigtem Haar eine geringere Waschechtheit auf, dadurch erscheint das gefärbte Haar nach dem Waschen ungleichmäßig gefärbt und im Bereich der Haarspitzen farblich verändert.

Es wurde nun gefunden, daß Bis-2,5-diaminophenoxyoxaalkane dieser im folgenden näher spezifizierten Art diese Nachteile nicht aufweisen.

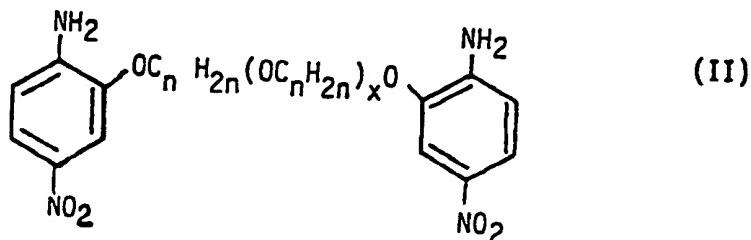
Gegenstand der Erfindung sind Bis-(2,5-diaminophenoxy)-oxaalkane der allgemeinen Formel I



in der $n = 2$ oder 3 und x eine ganze Zahl von $1 - 3$ ist.

Von den Verbindungen der Formel I kommt solchen, in denen $n = 2$ und $x = 1$ oder 2 ist, die größte Bedeutung zu.

Die Verbindungen der Formel I sind neu. Sie lassen sich aber auf an sich üblichem Wege dadurch herstellen, daß man ein Bis-(2-amino-5-nitro-phenoxy)-oxaalkan der Formel II,



in der n = 2 oder 3 und x eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, katalytisch zum entsprechenden Bis-(2,5-diamino-phenoxa)-oxaalkan der Formel I hydriert.

Die Hydrierung wird nach bekannten Verfahren mit Wasserstoff in Gegenwart einer Katalysatoren, bevorzugt aus der Gruppe der Platinmetalle, z. B. in feinverteilter Form oder auf Aktivkohle oder in Gegenwart von Raney-Nickel durchgeführt. Dabei werden die beiden Nitrogruppen in Aminogruppen überführt.

Die neuen Bis-(2,5-diaminophenoxy)-oxaalkane der Formel I oder deren wasserlösliche Salze eignen sich als Entwicklerverbindungen (primary intermediate) zur Erzeugung von Oxidationsfärbungen. Die damit erhältlichen Oxidationsfärbungen ziehen besonders gut auf Haare und andere Keratinfasern auf. Ein besonderer Vorteil liegt darin, daß die erzielten Haarfarbungen auch auf unterschiedlich stark geschädigtes Haar gleichmäßig aufziehen und eine hohe Beständigkeit gegen Haarwaschmittel aufweisen. Auch nach mehrmaligem Shampionieren ist das erfindungsgemäß gefärbte Haar gleichmäßig angefärbt.

Die mit den neuen Bis-(2,5-diaminophenoxy)-oxaalkanen der Formel I durch Oxidation herstellbaren Farben lassen sich durch gemeinsame Oxidation mit zahlreichen üblichen Kupplerverbindungen in ihrer Intensität, Brillanz und in der Nuance erheblich modifizieren.

Ein weiterer Patentgegenstand sind daher Haarfärbemittel, die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem Träger enthalten, wobei als Oxidationsfarbstoffvorprodukte wenigstens ein Bis-(2,5-diaminophenoxy)-oxaalkan der Formel I oder dessen wasserlösliches Salz als Entwicklerkomponente und wenigstens eine in Oxidationshaarfarbemitteln übliche Kupplerkomponente enthalten sind.

Unter den zahlreichen bekannten Kupplersubstanzen sind für die neuen Entwickler der Formel I besonders solche aus der Gruppe der Resorcine, Naphthole, Aminophenole oder Hydroxypyridine geeignet. Eine weitere, besonders bevorzugte Ausführung der Erfindung sind daher Haarfärbemittel der oben genannten Art, die als Kupplerkomponente wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe der Resorcine, Naphthole, Aminophenole oder Hydroxypyridine enthalten.

Die Bis-(2,5-diaminophenoxy)-oxaalkane der Formel I bilden mit Säuren Salze. Bevorzugt geeignet sind die wasserlöslichen Salze, die mit anorganischen oder organischen Säuren gebildet werden, z. B. Hydrochloride, Sulfate, Phosphate, Acetate, Propionate, Lactate oder Citrate.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel können außer den neuen Bis-(2,5-diaminophenoxy)-oxaalkanen auch andere bekannte Entwicklerverbindungen enthalten, wenn dies zur Erzielung bestimmter Nuancen erforderlich ist. Weiterhin können zur Modifikation der Haarfärbung auch bekannte, direktziehende Haarfärbstoffe, z. B. Nitrophenylen diaminderivate, Anthrachinonfarbstoffe oder Indophenole zugesetzt werden.

In den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln werden die neuen Entwickler der Formel I und die gegebenenfalls zusätzlich vorhandenen bekannten Entwicklerverbindungen im allgemeinen in etwa molaren Mengen, bezogen auf die eingesetzten Kupplersubstanzen angewendet. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist doch ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwickler-Substanzen und Kupplersubstanzen in einem Molverhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 2 enthalten sein können.

Es ist auch nicht erforderlich, daß die Bis-(2,5-diaminophenoxy)-oxaalkane der Formel I einheitliche chemische Verbindungen darstellen. Vielmehr können diese auch Gemische verschiedener Verbindungen der Formel I sein.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten kosmetischen Träger eingearbeitet. Solche Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige, schäumende Lösungen, z. B. Shampoos oder andere Zubereitungen,

die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Übliche Bestandteile solcher kosmetischer Zubereitungen sind z. B. Netz- und Emulgiermittel wie anionische, nichtionische, ampholytische oder zwitterionische Tenside, z. B. Seifen, Fettalkoholsulfate, Alkansulfonate, alpha-Olefinsulfonate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Ethylenoxidianlagerungsprodukte an Fettalkohole, an Fettsäuren und an Alkylphenole, Sorbitanfettsäureester und Fettsäurepartialglyceride, Fettsäurealkanolamide sowie Verdickungsmittel wie z. B. Methyl- oder Hydroxyethylcellulose, Stärke, Fettkomponenten wie z. B. Fettalkohole, Paraffinöle oder Fettsäureester, ferner Parfümöl und haarpflegende Zusätze, wie z. B. wasserlösliche kationische Polymere, Proteinderivate, Pantothensäure und Cholesterin.

Besonders geeignet als Träger ist ein Gel mit einem Gehalt von 1 - 20 Gew.-% einer Seife, bevorzugt Ammoniumoleat oder eine Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem Gehalt von 1 - 25 Gew.-% einer Fettkomponente und 0,5 - 30 Gew.-% eines Emulgiermittels aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, ampholytischen oder zwitterionischen Tenside.

Die Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden in Mengen von 0,2 - 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 - 3 Gew.-% des gesamten Färbemittels, in den Träger eingesetzt. Der Gehalt an Bis-(2,5-diaminonphenoxy)-oxaalkanen der Formel (I) kann in den erfundungsgemäßen Haarfärbemitteln etwa 0,05 - 10 Millimol pro 100 g des Haarfärbemittels betragen.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt am Haar gewünscht wird. Als Oxidationsmittel kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxid-anlagerungsprodukten mit Kaliumperoxydisulfat in Betracht.

Bevorzugt wird eine Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Haarefärben mit der Zubereitung aus Oxidationsfarbstoffvorprodukten und Träger vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepräparat sollte bevorzugt einen pH-Wert in Bereichen von 6 - 10 aufweisen.

- 6 -

Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15°C und 40° C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Danach wird das Haar mit einem milden Shampoo nachgewaschen und getrocknet. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeschampoo verwendet wurde.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

B e i s p i l

1. Herstellungsbeispiele

1.1 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,5-dioxaoctan-tetrahydrochlorid (Formel I, n = 2, x = 2)

8,0 g 1,8-Bis-(5-nitro-2-aminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, hergestellt gemäß Khim Geterotsikl. Soedin 1989, (5) 677-9 (Chem. Abstr. 112 (1990): 158214p), wurden in 250 ml Ethanol gelöst und nach Zugabe von Palladium (auf Kohle) als Katalysator mit Wasserstoff (20 bar) bei 50°C hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffsauflnahme wurde der Katalysator durch Filtration abgetrennt und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurden als Rückstand 8,3 g (86 % d. Th) in Form grauer Kristalle mit einem Schmelzpunkt ab 201 °C (unter Zersetzung) erhalten.

1.2 1,5-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3-oxapentan-tetrahydrochlorid (Formel I, n = 2, x = 1)

Eine Mischung aus 23,1 g (0,15 Mol) 2-Amino-5-nitrophenol, 27,9 g (0,2 Mol) Kaliumcarbonat und 150 ml Dimethylformamid wurde auf 40 °C erwärmt. Dann wurden 17,4 g (0,075 Mol) Dibrom-diethylether zugetropft und die Reaktionsmischung 6 Stunden lang auf 140 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 20 °C wurde das Reaktionsgemisch unter Röhren in 1,5 l Wasser gegossen. Das dabei ausfallende Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 75 °C unter verminderter Druck getrocknet. Dabei fielen 23,6 g rohes 1,5-Bis-(2-amino-5-nitrophenoxy)-3-oxapentan mit einem Schmelzpunkt von 137,5 - 139 °C an.

Von diesem 1,5-Bis-(2-amino-5-nitrophenoxy)-3-oxapentan wurden 20 g in 400 ml Ethanol und 40 ml Wasser gelöst, und nach Zusatz von 5 Gew.-% Palladium auf Aktivkohle als Katalysator bei 50 °C mit Wasserstoff (20 bar) hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffsauflnahme wurde der Katalysator durch Filtration abgetrennt und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Nach dem Einengen zur Trockene wurden 23,6 g rohes 1,5-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3-oxapentan erhalten. Das Produkt wurde aus 70 ml halbkonzentrierter Salzsäure umkristallisiert und bei 75 °C getrocknet. Es wurden 17,4 g in Form grauer Kristalle erhalten,

- 8 -

die sich oberhalb 215 °C violett verfärben und sich ab 230 °C zersetzen.

2. Anwendungsbeispiele

Es wurden erfindungsgemäße Haarfärbemittel in Form einer Haarfärbe-Creme-Emulsion der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Fettalkohol C ₁₂ -C ₁₈	: 10 g
Fettalkohol C ₁₂ -C ₁₄ + 2 EO-sulfat	
Na-Salz, 28%ig	: 25 g
Wasser	: 60 g
Entwicklerkomponente (E1, E2)	: 7,5 mMol
Kupplerkomponente (K1 - K13)	: 7,5 mMol
Na ₂ SO ₃ (Inhibitor)	: 1,0 g
konzentrierte Ammoniak-Lösung	: bis pH = 9,5
Wasser	: ad 100 g

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfärbemittelvorprodukte und des Inhibitors wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniak-Lösung der pH-Wert der Emulsion auf 9,5 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3%iger Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3%ig) versetzt und vermischt.

Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 % ergraut, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 27 °C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

Als Entwicklerkomponenten wurden die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Beispiel 1.1 (E1) und Beispiel 1.2 (E2) eingesetzt.

- 9 -

Als Kupplerkomponenten wurden die folgenden Verbindungen verwendet

- K1 : Resorcin
- K2 : 4-Chlorresorcin
- K3 : α -Naphthol
- K4 : 1,5-Dihydroxynaphthalin
- K5 : m-Aminophenol
- K6 : 5-Amino-2-methylphenol
- K7 : 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol
- K8 : 2-Chlor-3-amino-6-methylphenol
- K9 : 2,4-Dichlor-3-aminophenol
- K10 : 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan
- K11 : 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5
- K12 : 1-Phenyl-3-amino-pyrazolon-5
- K13 : 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin
- K14 : 8-Methyl-imidazo[1,2a]pyridin-2

Die mit diesen Oxidationsfarbstoffvorprodukten in der Kombination gemäß Tabelle I erhaltenen Haaranfärbungen sind der Tabelle zu entnehmen.

In Beispiel 2.19 wurde anstelle eines Kupplers der Entwickler E1 eingesetzt (also insgesamt 15 mMol E1).

- 10 -

Tabelle I

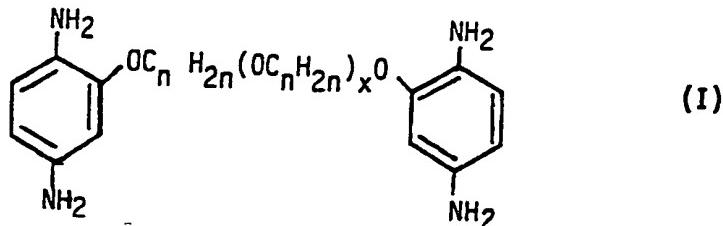
Beispiel Nr.	Entwickler- komponente	Kuppler- komponente	erhaltene Nuance
2.1	E1	K1	graubraun
2.2	E1	K2	dunkelbraun
2.3	E1	K3	dunkelviolett
2.4	E1	K4	dunkelblau
2.5	E1	K5	braun
2.6	E1	K6	mattviolett
2.7	E1	K7	dunkelviolett
2.8	E1	K9	dunkelviolett
2.9	E1	K10	schwarzblau
2.10	E1	K11	graurubin
2.11	E1	K12	rotbraun
2.12	E1	K13	dunkelblau
2.13	E1	K14	violettbraun
2.14	E2	K1	negerbraun
2.15	E2	K4	graublau
2.16	E2	K6	pflaumenfarbig

Fortsetzung Tabelle I

Beispiel Nr.	Entwickler- komponente	Kuppler- komponente	erhaltene Nuance
2.17	E2	K8	dunkelviolett
2.18	E2	K10	blauschwarz
2.19	E1	E1	blaß stahlgrau

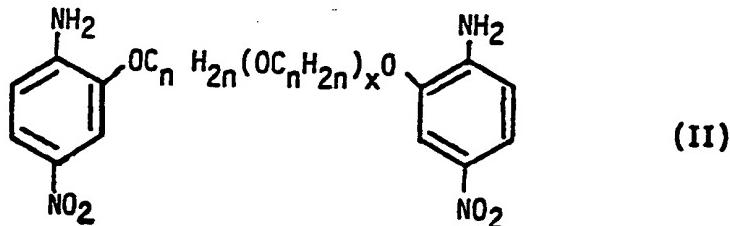
Patentanspruch

1. Bis-(2,5-diaminophenoxy)-oxaalkane der Formel I



in der n = 2 oder 3 und x eine ganze Zahl von 1 - 3 ist.

2. Bis-(2,5-diaminophenoxy)-oxaalkane gemäß Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß n = 2 und x = 1 oder 2 ist.
3. Verfahren zur Herstellung von Bis-(2,5-diaminophenoxy)-oxaalkanen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Bis-(2-amino-5-nitrophenoxy)-oxaalkan der Formel II



in der n = 2 oder 3 und x eine ganze Zahl von 1 - 3 ist, katalytisch zum entsprechenden Bis-(2,5-diaminophenoxy)oxaalkan der Formel I hydriert.

4. Verwendung von Bis-(2,5-diaminophenoxy)-oxaalkanen der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 sowie deren wasserlösliche Salze als Entwicklerverbindungen zur Erzeugung von Oxidationsfärbcungen.
5. Haarfärbemittel, enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem Träger, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsfarbstoffvorprodukte wenigstens ein Bis-(2,5-diaminophenoxy)-oxaalkan der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 oder dessen wasserlösliches Salz als Entwicklerkomponente und wenigstens eine in Oxidationshaarfärbemitteln übliche Kupplerkomponente enthalten sind.

6. Haarfärbemittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Kupplerkomponente wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe der R-sorcine, Naphthole, Aminophenole oder Hydroxypyridine enthalten ist.
7. Haarfärbemittel nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger ein wäßriges Gel mit einem Gehalt von 1 - 20 Gew.-% einer Seife oder eine Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem Gehalt von 1 - 25 Gew.-% einer Fettkomponente und 0,5 - 30 Gew.-% eines Emulgiermittels aus der Gruppe der oberflächenaktiven Substanzen und als Oxidationsfarbstoffvorprodukt wenigstens ein Bis-(2,5-diaminophenoxy)-oxaalkan der Formel I in einer Menge von 0,05 - 10 Millimol pro 100 g des Haarfärbemittels enthalten ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/02453

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl.5 C07C217/84; A61K7/13

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ?

Classification System	Classification Symbols
-----------------------	------------------------

Int.Cl.5 C07C; A61K

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*

Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	DE, A, 3 149 330 (HENKEL) 16 June 1983 see claims; examples ---	1-7
A	EP, A, 0 358 550 (L'OREAL) 14 March 1990 see claims; examples ---	1-7
A	EP, A, 0 036 591 (HENKEL) 30 September 1981 see claims; examples ---	1-7
A	EP, A, 0 011 843 (HENKEL) 11 June 1980 cited in the application see the whole document ---	1-7
A	CHEMICAL ABSTRACTS; vol. 112, no. 17, 23 April 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 158214P, V.M.DZIOMKO ET. AL.: 'Synthesis of coronands containing sulfonamide units in the macrocycle' page 716; column 1; cited in the application see abstract & KHIMIYA GETEROTSIKLICHESKIH SOEDINENII Vol.1989 Nr.5, pages 677 - 9; ---	1-3

* Special categories of cited documents: ¹⁰

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

11 March 1992 (11.03.92)

Date of Mailing of this International Search Report

30 March 1992 (30.03.92)

International Searching Authority

Signature of Authorized Officer

EUROPEAN PATENT OFFICE

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9102453
SA 54279**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The numbers are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 11/03/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
DE-A-3149330	16-06-83	None			
EP-A-0358550	14-03-90	FR-A-	2636062	09-03-90	
		JP-A-	2101052	12-04-90	
EP-A-0036591	30-09-81	DE-A-	3011191	01-10-81	
		AT-T-	E5313	15-12-83	
		AU-A-	6857481	01-10-81	
		JP-A-	56145248	11-11-81	
		US-A-	4371370	01-02-83	
EP-A-0011843	11-06-80	DE-A-	2852272	19-06-80	
		AT-B-	372851	25-11-83	
		AT-B-	368486	11-10-82	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 91/02453

I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C07C217/84; A61K7/13

II. RECHERCHIERTE SACHGEHIEDE

Recherchierte Mindestpräzisität⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationsymbole
Int.Kl. 5	C07C ; A61K

Recherchierte nicht zum Mindestpräzisität gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

Art. ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	DE,A,3 149 330 (HENKEL) 16. Juni 1983 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-7
A	EP,A,0 358 550 (L'OREAL) 14. März 1990 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-7
A	EP,A,0 036 591 (HENKEL) 30. September 1981 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-7
A	EP,A,0 011 843 (HENKEL) 11. Juni 1980 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ----	1-7
		-/-

⁶ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht werden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine tatsächliche Offenbarung, eine Nutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht werden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht wurde ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfandnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfandnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "a" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Abschlussdatum des internationalen Recherchenberichts
11.MÄRZ 1992	30.03.92
Internationale Recherchenbehörde EURPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevoilichtigten Bediensteten HELPS I.M. <i>J.M. Helps</i>

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art.	Kenzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 17, 23. April 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 158214P, V.M.DZIOMKO ET. AL.: 'Synthesis of coronands containing sulfonamide units in the macrocycle' Seite 716 ; Spalte 1 ; in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung & KHMIIYA GETEROTSIKLICHESKIKH SOEDINENII Bd. 1989, Nr. 5, Seiten 677 - 9;</p> <p>---</p>	1-3

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9102453
SA 54279

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11/03/92

Im Recherchebericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
DE-A-3149330	16-06-83	Keine			
EP-A-0358550	14-03-90	FR-A- 2636062 JP-A- 2101052	09-03-90 12-04-90		
EP-A-0036591	30-09-81	DE-A- 3011191 AT-T- E5313 AU-A- 6857481 JP-A- 56145248 US-A- 4371370	01-10-81 15-12-83 01-10-81 11-11-81 01-02-83		
EP-A-0011843	11-06-80	DE-A- 2852272 AT-B- 372851 AT-B- 368486	19-06-80 25-11-83 11-10-82		